SUR LA FIXATION DU CHIFFRE DES ÉQUIVALENTS CHIMIQUES,

Par Samuel Baup.

MÉMOIRE LU A LA SOCIÉTÉ VAUDOISE DES SCIENCES NATURELLES DE LAUSANNE,
LE 16 JUIN 1841.

Tiré de la Bibliothèque Universelle de Genève.

(Juin 1842.)


LIBRARY

SUR LA FIXATION DU CHIFFRE DES ÉQUIVALENTS CHIMIQUES.

Depuis que la chimie est devenue une science plus exacte, depuis que les rapports sur les proportions dans lesquelles les corps se combinent entre eux ont été mieux étudiés, on a senti, toujours davantage, la nécessité de les déterminer plus rigoureusement.

On sait que la stœchiométrie, cette partie de la chimie qui s'occupe particulièrement de déterminer ces rapports, est assez nouvelle; qu'elle ne date que des dernières années du siècle passé, que Wenzel, Richter, Proust en ont été les premiers fondateurs; que MM. Gay-Lussac, Dalton et Berzélius lui ont fait faire les plus grands progrès, et que c'est surtout aux innombrables travaux de ce dernier qu'on doit les tables atomiques ou d'équivalents, généralement adoptées aujourd'hui.

Dans ces tables, l'oxigène est pris comme unité et représenté par le nombre 100, qu'on fait suivre de trois décimales, en sorte que les poids atomiques y sont toujours représentés par 6 ou 7 chiffres.

A mesure que les procédés ou les moyens d'analyse se sont perfectionnés, ces tables ont subi des modifications, et l'on conçoit qu'étant uniquement le résultat d'expériences, le chiffre qui représente ces équivalents, doive toujours être exposé à de nouvelles rectifications.

Bien des chimistes ont dû se demander, s'il ne serait pas possible de déterminer le chiffre de ces équivalents d'une manière définitive; s'il n'existait pas des rapports plus simples que ceux

que fournissent les expériences analytiques ; si cette série de 6 à 7 chiffres employés pour les représenter est bien l'expression de la nature ; elle qui, lorsqu'on l'a scrutée plus profondément, s'est montrée toujours plus simple, plus admirable, disposant tout avec *mesure, nombre et poids*.

En comparant attentivement entre eux les résultats des meilleures analyses, on a pu apercevoir dans les nombres représentant les équivalents ou poids, appelés atomiques, une tendance à se rapprocher toujours plus de nombres ronds, à mesure qu'on y apportait quelque perfectionnement ou plus d'exactitude. C'est ce qui paraît avoir frappé surtout l'auteur d'un Mémoire anonyme qui fut publié en 1815, dans les annales de Thomson [1].

Dans ce Mémoire, l'auteur (le docteur Prout) cherchait à faire ressortir les rapports qui existent entre la pesanteur spécifique des corps à l'état gazeux et les poids de leurs atomes, et il admettait que les poids atomiques des corps simples étaient tous divisibles en nombres entiers par le double de celui de l'hydrogène pris comme unité, etc.

Bientôt après, le professeur Meinecke, adoptant aussi cette manière de voir, publia en 1816, un premier Mémoire dans le Journal de Trommsdorff [2], et ensuite une série d'articles qui avaient, en partie, pour but de rendre familiers en Allemagne les calculs stœchiométriques, déduits de cette hypothèse. La seconde partie de la stœchiométrie de ce savant [3] fut aussi rédigée d'après les mêmes vues.

Thomson qui paraît avoir partagé, dès le commencement, les idées de Prout, et qui a fait paraître dans ses Annales plusieurs articles sur le même sujet, publia, en 1825, ses *Princi-*

[1] « On the relation between the specific gravities of bodies in their gaseous state and the weights of their atoms. » *Annals of Philosophy*, VI, 322.

[2] *Journal der Pharmacie*, XXV, 2er, Th. 56.

[3] *Chemische Messkunst*, 2er Theil 1817. Hall w. Leipzig.

pes de la Chimie[1], ouvrage dans lequel ce savant professeur cherchait, par de nombreuses expériences, à prouver la réalité de l'hypothèse de Prout. Mais malheureusement quelques-unes de ses expériences fondamentales, celles qui devaient servir en quelque sorte de base au nouveau système, furent trouvées inexactes ; aussi la thèse qu'il avait voulu défendre fut peu examinée.

Cependant, malgré l'inexactitude de quelques-uns des nombres de Prout et de Thomson, il ne devait pas nécessairement s'ensuivre que l'hypothèse fût fausse. Il est à regretter que les premiers expérimentateurs de cette époque aient éprouvé de si fortes préventions contre elle, et ne l'aient pas, au contraire, jugée digne de leurs plus sérieuses recherches ; on serait aujourd'hui fixé sur ce point important.

Qu'il me soit permis, avant de présenter les résultats des expériences que j'ai faites dans ce but, de porter un instant l'attention des chimistes sur l'importance qu'il y aurait à s'assurer si, réellement, il existe des rapports tels, entre les nombres représentant les équivalents des corps simples, qu'ils soient tous des multiples par des nombres entiers du plus petit d'entre eux, de l'hydrogène.

Les nombres adoptés aujourd'hui n'ont absolument rien de fixe ; ils ne sont que le résultat d'expériences ou de moyennes d'expériences, et par conséquent, exposés à être continuellement changés ou corrigés, tantôt dans un sens, tantôt dans un autre. Le chiffre n'oscillera, il est vrai, qu'entre des limites peu étendues ; mais enfin, il ne pourra être arrêté ou fixé irrévocablement. De plus, ces nombres qui sont exprimés par 6 ou 7 chiffres offrent de grandes difficultés pour la mémoire, et absorbent beaucoup de temps par les calculs longs et fastidieux qu'ils nécessitent, etc.

[1] An attempt to establish the first principles of Chemistry by experiment, 2 vol. in-8°.

Au contraire, dans le système des poids multiples par nombres entiers, etc., le chiffre serait fixé, et irrévocablement fixé, par la nature même. La chimie, que dans ces derniers temps on s'est plu à appeler une science mathématique, mériterait bien mieux alors cette qualification. La voie de l'expérimentation, qui aurait fait découvrir cette belle loi de la nature, en recevrait à son tour sa sanction; c'est elle qui viendrait prononcer sur l'exactitude des expériences mêmes. On ne peut douter qu'on n'aperçût alors bien mieux certains rapports incompatibles avec les nombres actuels, dans beaucoup de combinaisons dont ils seraient comme la clef ou l'explication. Les poids des équivalents n'étant plus exprimés que par 1 à 5 chiffres au plus, si on prenait l'oxigène pour l'unité, et seulement par 1 à 3 chiffres au plus, si c'était l'hydrogène, on conçoit quelle facilité il en résulterait pour retenir dans la mémoire des nombres ainsi réduits et fixés, et combien l'emploi de la stœchiométrie deviendrait plus usuel, et par conséquent plus utile pour tous les arts chimiques.

Afin de faciliter, dans ce qui va suivre, la comparaison des nombres théoriques avec ceux des tables de Berzélius, il m'arrivera quelquefois, pour les réduire à la même unité, de reporter la virgule de deux chiffres à gauche ou à droite, et de doubler ou partager ces nombres, quand il le faudra, ce qui est absolument sans conséquence ici; mon but, dans ce Mémoire, n'étant point de m'occuper de la théorie atomistique proprement dite, mais uniquement du chiffre des équivalents ou poids proportionnels dans lesquels les corps se combinent entre eux.

Je suis parti du point de vue que dans les sels neutres les plus simples, haloïdes et amphides, les éléments électropositifs y sont combinés, chacun, dans le rapport d'un équivalent.

Enfin, pour éviter des périphrases, je continuerai à me servir ici des mots usités d'*atomes* et de *poids atomiques*, pour

désigner les nombres des tables de Berzélius, et j'emploierai ceux de *doses* et de *poids dosiques* ou *barodoses* [1], pour désigner les équivalents pris dans le sens que je viens d'indiquer, et dont je considère le chiffre comme *définitivement* et *irrévocablement fixé*.

Barodose de l'oxigène, de l'hydrogène et de l'eau.

La connaissance exacte des proportions de l'eau étant indispensable avant tout, je suis heureux de n'avoir qu'à rappeler l'analyse qu'en ont faite, en 1820, Berzélius et Dulong.

Quoique le premier de ces chimistes n'en ait pas tiré, pour ses tables, le chiffre que j'en déduis, les résultats de leurs expériences sont cependant tels qu'ils m'autorisent à faire ici une première application de la simplicité des rapports des poids dosiques entre eux.

Il ne sera peut-être pas sans intérêt de faire ressortir par un exemple, à l'appui de ce que j'ai dit plus haut, comment, à mesure que les méthodes ont été perfectionnées et qu'on a apporté plus d'exactitude dans l'analyse chimique, le chiffre des poids atomiques s'est toujours plus rapproché de ceux que j'appelle poids dosiques.

[1] De βάρος : poids, pesanteur ; et δόσις, dose, quantité ; ainsi poids de la dose ou poids dosique.

Le mot *atome* (de ἄτομος, dont la signification est, comme on sait, indivisible, insécable), bon peut-être pour exprimer certaines idées purement théoriques, devrait être abandonné, lorsqu'il s'agit d'*équivalents*, et surtout lorsqu'il doit être traduit en chiffres : car le fractionnement, qui est dans la nature des équivalents, l'est si peu pour l'atome, que celui-ci cesse aussitôt d'exister s'il doit subir la moindre division.

Composition de l'eau, suivant :	SUR 100 PARTIES EN POIDS.		RAPPORTS.	
	Oxigène.	Hydrogène	Oxigène, l'hyd = 1	Hydrogène, l'oxigène = 1
1785. Lavoisier et Meusnier. .	85	15	5,68	0,176
1790. Fourcroy, Séguin et Vauquelin	85,66	14,34	5,98	0,167
Résultat ci-dessus, corrigé pour l'humidité, par Humboldt et Gay-Lussac. . .	87,41	12,59	6,94	0,144
Même résultat calculé d'après la pesanteur spécifiq. des gaz, par Biot et Arago.	88,297	11,713	7,577	0,132
1810. Berzélius (*Ann. de Chim.* tome 81 p. 25)	88,246	11,754	7,5077	0,1331
1819. Berzélius et Dulong (Essai sur la théorie des proport. chim., par Berzél.) p. 128.	88,941	11,059	8,0418	0,12435
1820. Berzélius et Dulong, nouvelle détermination (*Ann. Ch. Ph.*, tome 15, p. 389)				
1re expérience.	88,942	11,058	8,0424	0,12434
2e expérience.	88,809	11,291	7,9358	0,12601
3e expérience.	88,954	11,046	8,0528	0,12418
Moyenne indiquée (p. 389)	88,900	11,100	8,0076	0,12488
Nombres adoptés dans les dernières tables	. . . .	. . . .	8,0130	0,124796
Nombres dosiques admis ici.	88,889	11,111	8,000	0,125

Ce dernier rapport, différant moins de la moyenne des trois dernières expériences de Berzélius et Dulong, que celles-ci ne diffèrent entre elles, je ne vois pas ce que peuvent objecter, à son adoption, ceux mêmes qui professent le principe le plus absolu de ne prendre que l'expérience pour règle.

Je crois donc pouvoir admettre, sans aucun scrupule, que l'eau est composée comme suit :

	l'oxigène = 1	l'hydrogène = 1	sur 100 parties.
Oxigène 1 dose (= 1 vol.)	1,000	8	88,889
Hydrogène 1 dose (= 2 vol.)	0,125	1	11,111
1 dose d'eau est donc = . .	1,125	9	100,000 [1]

Or, puisque le rapport en poids de l'oxigène est à celui de l'hydrogène : : 8 : 1, et en volume : : 1 : 2, il s'ensuit que la pesanteur spécifique du gaz hydrogène est à celle du gaz oxigène : : 1 : 16, ou qu'elle est = 0,0625, celle de l'oxigène étant = 1,0000.

Barodose du carbone et de l'acide carbonique.

La détermination exacte du poids atomique du carbone, de ce corps qui forme la base de toutes les matières organiques, est, comme on sait, de la plus haute importance, et cependant c'est une de celles qui ont été jusqu'ici le moins exactement faites.

Depuis longtemps mes propres analyses de sels carbonifères argentiques et autres, m'avaient prouvé que le chiffre des Tables de Berzélius (= 76,437) ne pouvait être conservé, et m'en avaient fait adopter un autre, celui de 75,000 ou 0,75, déjà proposé par Prout et d'autres chimistes.

Les belles et décisives expériences que MM. Dumas et Stass viennent de faire, sur la combustion directe du graphite et du diamant dans l'oxigène, ne permettent plus aucun doute sur les rapports exacts dans lesquels le carbone s'unit à l'oxigène pour former l'acide carbonique. Ces rapports donnés par ces chimistes, dans leur Mémoire *sur le véritable poids atomique du carbone*[2] sont comme 800 est à 300 ou : : 2 : 0,75.

[1] D'après les dernières tables de Berzélius, le double atome d'hydrogène est 12,4796, et l'eau composée ainsi qu'il suit :

	L'oxigène = 100.	Sur 100 parties.
Oxigène 1 atome (= 1 vol.)	100,000	88,900
Hydrogène 2 « (= 2 vol.)	12,479	11,100
	112,479	100,000

[2] *Ann. de Ch. et de Phys.*, 3e série t. I, p. 5, et *Bibl, Univ.*, janv. 1841, p. 123.

C'est, je dois le dire, cette importante publication qui m'engage à présenter, dès aujourd'hui, une partie des recherches que j'avais commencées il y a plusieurs années, dans le double but d'étudier divers genres de sels, et à ramasser en même temps des preuves nombreuses et convaincantes en faveur de l'hypothèse de Prout, mais que des occupations obligées m'ont à plusieurs reprises forcé d'interrompre.

La barodose ou le poids dosique du carbone est donc égal aux trois quarts de celui de l'oxigène, ou au sextuple de l'hydrogène.

L'acide carbonique est par conséquent composé de

	l'oxigène = 1	l'hydrogène = 1	sur 100 parties.
1 dose de carbone. .	0,750	6	72,727
2 doses d'oxigène . .	2,000	16	27,273
	2,750	22	100,000 [1]

L'oxide de carbone est composé de

1 dose de carbone . . .	0,750	6	42,857
1 dose d'oxigène	1,000	8	57,143
	1,750	14	100,000

La pesanteur spécifique de l'acide carbonique est à celle de l'oxigène : : 1,3750 : 1,0000, et celle de l'oxide de carbone : : 0,8750 : 1,0000 [2].

[1] D'après les dernières tables de Berzélius, le poids atomique du carbone est égal à 76,437 ; et la composition de l'acide carbonique, la suivante :

1 atome carbone. . .	76,437	72,349
2 atomes oxigène . .	200,000	27,651
	276,437	100,000

[2] Je ne crois pas inutile d'ajouter ici que je n'ai jamais admis, avec Prout, Thomson, Meinecke et d'autres, l'air atmosphérique comme une combinaison à proportions définies. Et pour éviter des suppositions gratuites, et répondre en même temps à une observation qui m'a été faite d'employer les nombres de Thomson, je dirai que je n'ai admis aucun des nombres de Prout et de Thomson sur simple autorité, mais uniquement d'après mes propres expériences, lesquelles m'ont amené plus d'une fois à d'autres nombres que ceux de ces chimistes.

Pouvant maintenant m'appuyer sur les barodoses de l'oxigène, de l'hydrogène et de l'eau, je commencerai par entrer dans quelques détails sur le choix, la préparation ou l'état des corps que j'ai soumis à l'expérience, et sur la marche que j'ai suivie.

D'abord il est évident que pour des recherches comme celles qui font le sujet de ce Mémoire, les matières sur lesquelles on a à expérimenter doivent être d'une *pureté absolue*.

Les sels sont en général les corps qui se prêtent le mieux à ce genre de recherches, et qui offrent aussi le plus de facilités par la dépuration dont le plus grand nombre d'entre eux est susceptible.

Mais il ne suffit pas, pour les soumettre à l'analyse, que les sels soient parfaitement purs; il faut s'assurer avec le plus grand soin de leur état *hydrique*. On ne peut employer avec certitude que ceux qui peuvent être obtenus parfaitement desséchés, ou ceux dans lesquels il n'y a d'eau que celle qui y est combinée comme eau de cristallisation. Il faut autant que possible exclure les autres sels, quelque part qu'ils soient, pour les expériences stœchiométriques ou dosimétriques.

Tous les sels qui ont cristallisé dans l'eau, qu'ils soient hydratés ou anhydres, renferment plus ou moins d'*eau interposée* selon l'espèce du sel, et selon les circonstances qui ont accompagné la cristallisation. En général, les petits cristaux d'un même sel renferment moins d'eau interposée que les gros, ce qui n'est pas sans rapport avec la pesanteur spécifique plus grande, observée dans les petits cristaux.

La quantité de cette eau interposée est très-variable, depuis moins d'un millième jusqu'à un centième et au delà. J'ai rencontré des cristaux de nitre qui en renfermaient plus de deux pour cent, dans des cavités longitudinales qui avaient été enveloppées par la cristallisation. Je ne doute pas que beaucoup d'analyses de sels anhydres, et surtout de sels hydratés, faites avec soin d'ailleurs, n'aient dû leurs résultats fautifs qu'à l'omission de l'expulsion préalable de l'eau interposée.

Le moyen de se débarrasser de cette eau interposée, ou d'en déterminer la quantité, doit varier suivant la nature des sels. Ceux qui étant anhydres, et non décomposables à une certaine chaleur, comme le sulfate de potasse, peuvent être chauffés jusqu'à cessation de la décrépitation ou jusqu'au rouge obscur; les carbonates, les nitrates, etc., qui ne peuvent supporter cette chaleur sans se décomposer, sont peu propres à ce genre de recherches, à cause de l'impossibilité de connaître exactement la quantité d'eau interposée qu'ils contiennent. On peut il est vrai estimer assez approximativement cette eau. Pour cela on les réduit en poudre grossière et on les pèse, puis on les sèche, après quoi on les pèse de nouveau; on répète cette opération, mais en réduisant cette fois le sel en poudre fine. La quantité d'eau qu'ils contiennent encore pourra être considérée comme plus petite, dans la proportion de la perte éprouvée dans la seconde de ces opérations. Quelques genres de sels, cependant, tels que les carbonifères argentiques, après avoir été desséchés à une température d'environ 120° ou 125°, ne retiennent pas sensiblement d'eau, et peuvent être analysés dans cet état, sans beaucoup de scrupule.

Les sels hydratés qui renferment plusieurs doses d'eau, peuvent être facilement débarrassés de cette eau interposée et obtenus dans un état convenable pour l'analyse. Il y a comparativement peu de sels naturellement hydratés, qui puissent être employés à l'état de complète dessiccation, comme le sulfate de soude, sans avoir à craindre qu'ils n'attirent de l'eau de cristallisation, déjà pendant les pesées. Pour ces sels-là, il vaut mieux ne les employer qu'à l'état de ce que j'appelle *hydrate rétabli*.

A cet effet, après avoir écrasé un peu le sel et en avoir éloigné la poudre fine, on le déshydrate incomplétement en l'exposant à une légère chaleur, ou dans le vide de la pompe pneumatique, si le sel est facilement fusible ou décomposable à une légère chaleur. Lorsque environ la moitié ou les deux tiers de l'eau de cristallisation a été chassée, toute celle qui n'y était

qu'interposée peut être considérée comme dissipée. On peut alors exposer le sel à l'air libre, où il ne reprend que l'eau de cristallisation qui le constituait hydrate. Chez certains sels l'hydrate est promptement rétabli ; chez d'autres, il faut un temps plus ou moins long. Pour l'abréger, on expose le sel sous une cloche dans laquelle on entretient de l'humidité. Par des pesées réitérées, on s'assure que l'hydrate est bien rétabli, quand son poids reste invariable à l'air.

Lorsque le sel est efflorescent, il se trouve dans une condition très-favorable pour l'analyse, car outre que le degré d'hydratation des sels effleuris est tout aussi fixe que celui des hydrates rétablis, on n'a plus à s'occuper d'eau interposée, puisqu'un sel effleuri ne saurait en contenir. Il suffit de déterminer le nombre des doses d'eau qu'il contient, lequel est souvent fractionnaire.

Si quelques sels effleuris ont paru à des chimistes n'avoir pas de proportions fixes d'eau ou des limites bien déterminées, c'est qu'il en est, comme le phosphate de soude, où l'affinité pour certaines proportions d'eau est comprise entre un nombre assez restreint de degrés hygrométriques ; mais dans ces limites cette affinité n'est pas moins réelle, et donne un point tout aussi fixe et invariable que chez les autres.

Un certain nombre de sels, avec une seule dose d'eau, ou avec un petit nombre, particulièrement les bi-sels, ne perdent leur eau de cristallisation ni dans le vide sec, ni à une chaleur de 100° à 120°, et, ne pouvant par conséquent être analysés comme hydrates rétablis, doivent être traités comme les sels anhydres décomposables par la chaleur, c'est-à-dire qu'il faut les pulvériser et les sécher, avant d'en pouvoir prendre le poids par l'analyse. Mais je le répète, il faut éviter d'employer ces sels pour des expériences dosimétriques, et se borner, autant que possible, à ceux qui peuvent être obtenus sous l'un des trois états suivants : *sels naturellement anhydres et rougis, hydrates complets rétablis et hydrates effleuris.*

S'il est très-difficile de dessécher parfaitement un grand nombre d'hydrates rétablis et d'hydrates effleuris de sels carbonifères, et de pouvoir employer ce moyen *direct* pour déterminer rigoureusement, pour les expériences dosimétriques, toute l'eau qu'ils contiennent, on peut heureusement s'en dispenser la plupart du temps, grâce aux lois qui régissent les combinaisons chimiques, lorsqu'on connaît la barodose de l'un des constituants du sel, celle de l'eau étant aussi connue. On peut souvent se contenter d'une approximation qui toutefois ne permette pas de doute sur le nombre des doses d'eau, ce qui est facile quand on a affaire avec les hydrates complets. Quant à la plupart des sels effleuris et des sels basiques, où les doses d'eau sont souvent fractionnaires, il est quelquefois difficile et même impossible de déterminer assez exactement la proportion d'eau qu'ils renferment, sans recourir à l'analyse élémentaire dans le tube.

Je ferai ici une observation qui n'est pas sans importance, et qui nécessitera la révision de bien des analyses, si elle peut soutenir la vérification à laquelle elle ne manquera pas d'être soumise. On a souvent annoncé dans des analyses de sels, avec un ou plusieurs atomes, des quarts et des demi-atomes d'eau. L'examen d'un certain nombre de sels effleuris, de sous-sels et d'autres, ne m'a pas montré une seule fois un pareil résultat, c'est-à-dire une fraction de $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{2}$ dose d'eau. Dans les analyses où j'ai obtenu des nombres fractionnaires, ils ont toujours été des neuvièmes de dose d'eau, un ou deux, ou trois ou quatre, etc. Il ressort souvent de ces nombres fractionnaires des rapports extrêmement simples, et qui pourraient servir à l'explication de la constitution du sel. Et pour ne citer qu'un seul exemple : le citribate de chaux, dont je donnerai plus loin l'analyse, contient comme hydrate complet, 5 doses d'eau; comme sel effleuri il n'en contient que 3 $\frac{1}{9}$ doses. Je ne crains pas d'ajouter que généralement on n'eût admis que 3 doses d'eau. Mais outre que, dans l'analyse directe, le sel s'est montré

composé tel qu'il résulte du calcul théorique avec $3\frac{1}{9}$ doses, la quantité de l'eau expulsée, sans que le sel fût aucunement altéré, a été plus forte que 3 doses, ce qui eût été impossible sans cela, et en opposition manifeste avec la théorie des proportions chimiques. La composition de cet hydrate effleuri, calculée avec $3\frac{1}{9}$ doses d'eau, présente des rapports remarquables entre l'acide, la chaux et l'eau ; chacun de ces deux derniers forment la moitié du poids de l'autre. Ne doit-on pas expliquer par la simplicité de composition qui s'établit, le point d'arrêt que prend alors l'eau pour constituer ce nouvel hydrate. Les fractions de neuvièmes qui sont la valeur d'une dose d'hydrogène, lorsqu'on prend l'oxigène pour l'unité, deviennent des entiers si c'est l'hydrogène qui est pris pour cette unité (voyez la composition de l'eau), et alors le nombre fractionnaire disparaît, ce qui ne peut avoir lieu avec des quarts et des demi-doses d'eau.

Quant aux sels obtenus par précipitation, on doit, autant que possible, éviter d'en faire usage pour les expériences dosimétriques, non-seulement parce que pour beaucoup d'entre eux on ne peut connaître exactement la quantité d'eau interposée qu'ils peuvent renfermer, mais surtout parce qu'ils retiennent plus ou moins des sels au milieu desquels ils ont été formés. Aussi n'est-ce que lorsque je n'ai pu faire différemment que j'y ai eu recours, et alors j'ai employé des solutions très-étendues, et j'ai poussé les lotions aussi loin que je l'ai cru nécessaire.

Il est encore essentiel, pour certains sels, de ne pas les peser par un temps ou dans un lieu humides, car plusieurs de ceux qui sont très-solubles, ou qui attirent facilement l'humidité de l'air, se recouvrent alors d'une légère couche d'eau hygroscopique.

Enfin, lorsque les sels ou les appareils avaient été chauffés, j'ai toujours attendu leur refroidissement pour en prendre le poids, et j'ai employé à cet effet une balance de Fortin.

Lorsque je commençai à m'occuper de rechercher si l'hypothèse de Prout pouvait être vérifiée, je suivis la méthode des doubles décompositions, employée par Thomson. Après avoir fait ainsi un grand nombre d'expériences, je renonçai à cette marche, ayant reconnu qu'elle n'était pas susceptible d'assez de précision, et qu'elle était insuffisante sous d'autres rapports. Dès lors j'ai eu recours à la composition et à la décomposition directes des combinaisons qui m'ont paru les plus propres à atteindre le but que je m'étais proposé.

Je présente aujourd'hui à la Société l'analyse de quelques sels carbonifères argentiques et calciques. J'ai cru inutile de donner ici la description des propriétés encore inédites de quelques-uns d'entre eux ; cette description trouvera mieux sa place dans des Mémoires spéciaux qui seront publiés plus tard.

Sels carbonifères argentiques.

Les sels argentiques offrent, en général, des avantages appréciés pour la détermination des équivalents, à cause de la simplicité de leur composition, à cause de la facilité et de la netteté de la décomposition d'un grand nombre d'entre eux, et particulièrement des sels carbonifères.

Des trois sels dont je rapporterai l'analyse, deux ont pu être purifiés par cristallisation, le troisième a été formé par double décomposition du nitrate d'argent avec l'acide carbonifère, neutralisé par l'ammoniaque, et préalablement étendu dans beaucoup d'eau.

Il est peut-être inutile de dire que, pendant leur dessiccation et surtout pendant leur préparation, ces sels ont été tenus à l'abri de la lumière du jour, et qu'ils étaient d'une grande blancheur. Ils ont été exposés à une chaleur d'environ 120°, et même 130°, élevée successivement jusqu'à ce qu'ils n'éprouvassent plus de diminution de poids, ce dont on s'assurait de temps en temps, en pesant le verre après l'avoir laissé refroidir. Afin d'être bien sûr d'avoir atteint la limite d'une dessiccation

complète, la chaleur était poussée jusqu'au point de faire légèrement jaunir le sel, ce qui n'apportait pas ordinairement une perte d'un millième : cette dernière perte n'était pas comptée comme eau, mais attribuée au sel desséché.

La décomposition du sel desséché se fait dans le même verre (verre de montre en cristal) qu'on place dans une capsule en argent de même forme, mais dont les bords dépassent ceux du verre de quelques millimètres ; la grande conductibilité de ce métal pour la chaleur, le rend très-propre à cet usage. La capsule est elle-même posée sur une grille mobile, et on chauffe avec la lampe à esprit-de-vin, ou au moyen d'un feu de charbon, auquel cas on place la capsule sur une plaque métallique. L'essentiel est de procéder avec ménagement, afin d'éviter que le sel ne soit projeté par une combustion trop vive, ou que fondu, selon l'espèce, il ne se boursoufle et ne bouillonne vivement. En général, ces sels sont décomposés avec une sorte de fulguration qui lance tout alentour une poudre ou des filaments d'argent, quelquefois d'un très-joli effet, ce qu'il faut absolument éviter, en graduant convenablement la chaleur, si l'on veut obtenir des résultats exacts. Souvent il reste vers la fin de l'opération, sur les bords du verre, des particules noires charbonneuses, qui se brûlent difficilement; pour en faciliter la combustion, on n'a qu'à tenir au-dessus de la capsule chauffée par la lampe à esprit-de-vin, un morceau de clinquant qui, en interceptant le courant d'air froid et en réfléchissant la chaleur, élève sur-le-champ la température dans le verre, et achève la combustion. On n'a plus qu'à peser le verre après son refroidissement, et à défalquer la tare pour avoir le poids de l'argent réduit, qui est ordinairement très-brillant.

Citribate d'argent.

Le citribate d'argent hydraté en cristaux aciculaires, transparents et incolores, qui a servi à ces expériences, avait été déposé après le refroidissement d'une solution faite à chaud de ce sel déjà pur.

Sa décomposition a lieu avec une assez grande vivacité, sans fusion préalable.

a) 0,525 gm. de ces cristaux, hydrate brut ou non rétabli, ont perdu par la dessiccation 0,026 gm., ou 4,95 pour cent, soit une dose d'eau.

Les 0,499 gm. de sel desséché restant ont laissé après sa combustion 0,313 gm. d'argent, équivalent à 0,336185 gm. d'oxide d'argent, ce qui fait 67,372 pour cent.

b) 1,067 gm. de cristaux ont perdu par la dessiccation 0,054 gm. ou 5,06 pour cent d'eau, ou une dose comme à l'expérience *a*).

Les 1,013 gm. provenant de cette dernière opération ont laissé 0,636 gm. d'argent, équivalent à 0,683111 gm. d'oxide ou 67,434 pour cent.

c) 0,691 gm. sel desséché ont donné 0,4335 gm. d'argent, équivalant à 0,465611 gm. d'oxide, ou 67,382 pour cent.

Ainsi en moyenne 67,396 pour cent d'oxide d'argent.

Composition théorique du citribate d'argent desséché.

1° Poids dosiques.

	l'oxigène = 1	l'hydrogène = 1	sur 100 parties.
1 dose acide citribique	7,000	56	32,558
1 dose oxide argentique	14,500	116	67,442
	21,500	172	100,000

2° Poids atomiques.

	l'oxigène = 100	sur 100 parties.
1 atome acide citribique . . .	707,144	32,757
1 atome oxide argentique. . .	1451,607	67,243
	2158,751	100,000

Citricate d'argent [1].

Préparé par double décomposition de solutions étendues d'acide citricique saturé par l'ammoniaque et de nitrate d'ar-

[1] Mr. Crasso, dans son Mémoire *sur les produits pyrogénés de l'acide citrique, etc.* (Annal. der Chem. und Pharm., XXXIV, p. 64), a cru devoir

gent, le citricate d'argent se présente sous la forme d'une poudre cristalline, il est très-peu soluble, et ne contient point d'eau de cristallisation.

Quand on décompose ce sel par la chaleur, il se produit une fulguration, et des fils d'argent sont lancés de tous côtés, si on n'a pas soin de faire marcher l'opération avec une extrême lenteur.

Après avoir été bien desséché, il a donné pour résultat de sa combustion :

	gm.	gm.		gm.			
a)	1,020 =	0,640	argent =	0,687407	oxide ou	67,392	p^r 0/0
b)	1,0325	0,648	»	0,696000	»	67,409	»
c)	2,051	1,286	»	1,381259	»	67,345	»
					Moyenne. . .	67,382	p^r 0/0

On voit que la composition du citricate d'argent est la même que celle du citribate desséché; en effet, les acides citribique et citricique sont isomères, comme je l'ai déjà indiqué ailleurs.

changer le nom d'aeide *citricique* en celui d'acide *itaconique* (Itaconsäure) par le motif que eet acide, déeouvert dans les produits de la distillation de l'acide nitrique, devrait être identique avec eelui que donnerait l'acide aconitique naturel, puisque l'acide eitridique duquel on peut l'extraire, suivant lui, doit être lui-même identique avec l'aeide aconitique retiré des aconits.

La eomparaison des propriétés de quelques eitridates décrits par Mr. Crasso, ou obtenus par moi-même, avec les aeonitates correspondants, tels qu'ils se trouvent déerits dans son mémoire sur l'acide aconitique naturel, par Mr. Buchner fils (*Buchner's Repert.*, 2e R. XIII, 145), ne me permet pas de me prononcer sur cette identité. Aussi, en attendant qu'il ne reste plus de doutes à cet égard, je continuerai, provisoirement, de nommer aeide *citribique* le premier acide pyrocitrique connu, celui de Mr. Lassaigne, et que Mr. Crasso propose d'appeler acide *citraconique* (Citraconsäure); acide *citricique*, le seeond découvert que j'ai fait eonnaître (Ann. de Chim. et de Phys., LI, 182), et dont l'existenee avait été contestée par Mr. Liebig dans son Mémoire sur la *Constitution des acides organiques* (Ann. de Chim. et de Phys., LXVIII, 13); enfin, acide *citridique*, l'acide pyro-citrique non volatil que Mr. Dahlström et moi avons trouvé dans la décomposition, peu avancée, de l'aeide citrique, chacun de notre côté. (*Bibl. Univ.*, août 1838, vol. XVI, p. 427.)

Kinate d'argent.

Le sel employé pour les analyses dont je vais donner les résultats, a été préparé en mélant à la température ordinaire une solution d'acide kinique saturé d'ammoniaque avec une solution de nitrate d'argent. Le précipité formé a été recueilli sur du papier joseph, puis redissous dans de l'eau et la solution évaporée à l'abri de la lumière du jour, dans le vide maintenu sec de la pompe pneumatique, où le kinate d'argent s'est cristallisé sous forme tuberculeuse ou mamelonnée, d'un blanc éclatant. Cette dernière opération a été répétée plusieurs fois jusqu'à ce que le sel fût parfaitement pur.

Dans un Mémoire *sur la composition de l'acide kinique* (*Ann. der Chem. und Ph.* t. XXVII, p. 262), Mr. Woskresensky dit que, si on mêle une solution d'acide kinique ou d'un kinate avec du nitrate d'argent, le liquide devient bientôt noir, et qu'il dépose après quelque temps de l'argent métallique, sous forme d'une poudre noire, mais qu'on obtient facilement ce sel en traitant du carbonate d'argent, récemment précipité, par une solution d'acide kinique, etc. Je puis assurer qu'en opérant comme je l'ai dit ci-dessus, et avec des matières pures, on n'a point à craindre une décomposition semblable.

Il est difficile d'éviter une légère déperdition d'argent pendant la décomposition de ce sel ; il se fond et se boursoufle en émettant d'abondantes vapeurs ; il laisse pour résidu de l'argent métallique brillant. Voici le résultat de la décomposition de trois portions de kinate d'argent desséché, extrait de mes anciennes notes.

	gm.		gm.		gm.		pour 100.
a)	2,045	ont donné	0,745	arg.=	0,800185	oxide ou	39,128
b)	1,160	»	0,423	»	0,454333	»	39,166
c)	1,420	»	0,517	»	0,555296	»	39,105
						Moyenne[1]. . .	39,133

[1] Mr. Woskresensky (l.c.) a obtenu des résultats bien différents :
de 0,4857 de sel, il a obtenu 0,1855 oxide d'argent ou 38,192 p. 100.
de 0,4705 « « 0,1803 « « 38,321

Composition théorique du kinate d'argent sec.

1° Avec les poids dosiques.

	l'oxigène = 1	l'hydrogène = 1	sur 100 parties
1 dose acide kinique . .	22,500	180	60,811
1 dose oxide argentique	14,500	116	39,189
	37,000	296	100,000

2° Avec les poids atomiques.

1 atome acide kinique	2271,351	61,009
1 atome oxide argentique. . .	1451,607	38,991
	3722,958	100,000

En comparant les résultats des expériences avec la composition théorique des trois sels ci-dessus, on voit qu'ils s'accordent bien mieux avec les poids dosiques qu'avec les poids atomiques, malgré une légère perte d'argent qu'il est presque impossible d'éviter pendant la décomposition de ces sels et surtout du kinate.

J'aurais pu ajouter plusieurs autres analyses de sels carbonifères argentiques, qui tous ont donné des résultats semblables, mais je l'ai tenu pour inutile depuis la publication du Mémoire de MM. Dumas et Stass, qui a rendu cette partie de mon travail superflue. Aussi, en donnant ces résultats d'expériences, ai-je voulu surtout profiter de cette occasion pour réparer, à l'égard des trois susdits sels, l'omission que j'avais faite précédemment du détail de leurs analyses.

Dès à présent, pour les comparaisons que j'aurai à faire, il ne sera plus question que du poids dosique du carbone = 0,75 ou 75,000, au lieu du poids atomique = 76,437 des tables de Berzélius.

Il en donne la composition théorique suivante :

			(L'oxigène = 10.)
14 atomes carbone . . .	107,009	(230,736)	28,4676
22 « hydrogène. .	13,727		3,6520
11 « oxigène . . .	110,000		29,0004
1 « oxide argent.	145,161		38,8800
	375,897		100,0000

Sels carbonifères calciques.

On détermine ordinairement la chaux des sels calciques carbonifères, comme carbonate de chaux. A cet effet, on calcine le sel et on ajoute au résidu devenu blanc, du carbonate d'ammoniaque, afin de remplacer l'acide carbonique qui aurait pu être chassé par une chaleur trop forte.

Les sels calciques solubles sont ordinairement transformés en oxalates ; mais si ce procédé est bon pour évaluer la chaux des sels en solution dans l'eau, seuls ou mêlés à d'autres, il est évident qu'il ne peut servir pour des expériences dosimétriques exactes.

Le procédé que j'ai suivi, parce qu'il m'a paru le meilleur, contrairement à l'opinion reçue, c'est la réduction de ces sels en chaux vive, par simple calcination, à une chaleur *suffisante*. Je dois insister sur ce point, puisqu'un très-habile chimiste, en parlant du kinate de chaux, dit (*Ann. der Chem. und Ph.*, t. VI, p. 21) qu'il avait trouvé impossible d'obtenir comme résidu, la chaux exempte d'acide carbonique, que c'était un fait généralement reconnu, et la raison pour laquelle on avait banni de l'analyse cette manière d'évaluer la chaux.

Comme résidu d'analyses dans le tube de verre, il est certain que la chaux ne peut en être retirée que carbonatée. Ce même résidu, ou un sel calcique carbonifère quelconque, calciné dans un creuset sur la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, peut n'être que plus ou moins décarbonaté, suivant la grosseur de la flamme, etc. ; mais qu'exposée à une chaleur suffisante, comme dans un feu de charbon, le résidu doive encore retenir de l'acide carbonique, c'est ce qui ne peut être sérieusement soutenu, et à quoi l'expérience répond.

La conversion du résidu en chaux vive présente encore un avantage dans ce cas particulier, c'est de pouvoir obtenir directement et sans intermédiaire le produit cherché. Voici au reste ma manière d'opérer.

Le sel carbonifère est pesé dans un petit creuset de platine, taré avec son couvercle ; on l'expose ouvert à une chaleur très-douce d'abord, puis on l'augmente jusqu'à ce que l'acide soit brûlé, ayant soin de ménager la chaleur de manière à éviter toute projection.

L'acide étant brûlé, on place alors le creuset renfermant le sel dans un second aussi de platine ; on ne l'expose plus cette fois sur une flamme à esprit-de-vin, mais dans un feu de charbon. Je me sers à cet effet d'un petit fourneau de coupelle muni de sa cheminée. Lorsque le résidu est devenu tout à fait blanc, on sort les creusets du fourneau, et on les découvre pour en changer l'atmosphère carbonique ; on les expose encore un instant à une chaleur rouge-blanc, puis on les enlève. Le creuset intérieur est alors placé encore rouge, avec son couvercle, sous une cloche garnie de chaux vive, ou dans une boîte métallique, au travers de laquelle on aspire immédiatement de l'air atmosphérique qui traverse une solution de potasse caustique et un tube contenant de l'acide sulfurique sur de l'asbeste, et aussitôt que le creuset est refroidi on en prend le poids avec le couvercle.

La chaux que j'ai obtenue dans mes expériences, n'a jamais fait la moindre effervescence avec les acides.

D'après les tables de Berzélius, le poids atomique de la chaux est de 356,019. On verra, par les expériences que je vais citer, que ce nombre est beaucoup trop fort, et quel est le poids dosique que je crois pouvoir légitimement en déduire.

Kinate de chaux.

Ce sel renferme 10 doses d'eau. Il ne s'effleurit point ; aussi, après avoir été en partie desséché, reprend-il par une simple exposition à l'air toute l'eau qui le constitue hydrate décadosique.

Exposé à une chaleur d'environ 130°, le kinate de chaux a perdu 29,40 à 29,56 pour cent d'eau de cristallisation ; je

n'ai pu porter plus loin la dessiccation sans qu'il commençât à jaunir. Mr. Liebig est parvenu à en expulser de 29,59 jusqu'à 30,03 pour cent (*Ann. der Chem. und Ph.*, t. VI, p. 19). L'analyse dans le tube de ce sel hydraté, et la connaissance exacte de la barodose de l'acide kinique, par la combustion du kinate d'argent desséché, m'ont permis de déterminer avec certitude le nombre des doses d'eau qu'il contient.

La difficulté de chasser les dernières portions ou traces de l'eau de cristallisation de ce sel, et l'avidité ou l'énergie avec laquelle il s'empare de l'humidité de l'air pendant les manipulations nécessaires pour l'analyser, m'ayant fait reconnaître l'impossibilité d'une analyse exacte avec ce sel desséché, j'ai dû ne l'employer, pour mes expériences, qu'à l'état d'hydrate.

Je dois encore ajouter, pour répondre à l'observation suivante qui a été faite par Mr. Berzélius (13e *Jahres-Bericht*) à l'occasion de l'analyse de ce sel hydraté : « Qu'il est reconnu qu'en desséchant les sels hydratés on peut bien obtenir un peu plus d'eau que le calcul n'en indique, mais non pas moins, » que je ne puis admettre qu'un sel hydraté puisse fournir plus d'eau qu'il n'en doit contenir suivant la théorie, à moins qu'on n'ait négligé de tenir compte de l'eau interposée, ou que l'équivalent d'un ou de plusieurs des corps composants n'ait pas été exactement déterminé.

La décomposition de ce sel a eu lieu avec les précautions indiquées plus haut, pour les sels carbonifères calciques en général. J'ai obtenu de 9,370 à 9,397 pour cent de chaux pure (voyez *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LI, p. 62); voici les détails de trois expériences :

a)	2,546 gm. hydr. rétabli	ont donné	0,239 gm chaux	ou	9,387 pr 0/0
b)	2,043	»	0,192	»	9,397 »
c)	2,273	»	0,213	»	9,370 »
				Moyenne. . .	9,384 pr 0/0

Composition théorique du kinate de chaux.

1° Avec les poids dosiques.

	oxigène = 1	hydrogène = 1	sur 100 parties.
1 dose de chaux. .	3,500	28	9,396
1 dose d'acide. . .	22,500	180	60,403
10 doses d'eau. . .	11,250	90	30,201
	37,250	298	100,000

2° Avec le poids atomique de la chaux, suivant les tables de Berzélius.

1 atome de chaux .	356,019	9,542
1 dose d'acide. . .	2250,000	60,305
10 doses d'eau. . .	1125,000	30,153
	3731,019	100,000[1]

[1] Je crois devoir entrer ici dans quelques explications sur l'équivalent de l'acide kinique que j'ai adopté :

Il a été publié, jusqu'à ce jour, six analyses, toutes différentes les unes des autres, de l'acide kinique. Depuis la mienne, la quatrième par ordre de date (« *Sur l'acide kinique et sur quelques-unes de ses combinaisons.* » Ann. de Chim. et de Phys., LI, p. 56), il en a paru deux nouvelles, l'une de Mr. Liebig, et l'autre, plus récente, de Mr. Woskresensky, à laquelle Mr. Liebig paraît avoir donné son assentiment.

Mr. Berzélius, dans son 13me *Jahres-Bericht*, a honoré mon Mémoire d'un extrait détaillé qui renferme diverses observations critiques auxquelles je ne saurais souscrire, excepté à celle où il me reproche l'omission des détails de mes analyses que j'avais tenus alors, mal à propos, je l'avoue, pour inutiles, l'analyse de l'acide kinique concordant avec celles de plusieurs kinates.

Je comprends très-bien, qu'ayant calculé mes résultats, non avec les tables atomiques de Mr. Berzélius, généralement adoptées, mais avec les nombres que j'appelle dosiques, sans qu'ils fussent toujours ceux de Prout et de Thomson (et pour preuve, j'y faisais l'équivalent de la baryte = 9,5 au lieu de 9,75, nombre admis par ces chimistes), Mr. Berzélius ait pu voir avec prévention mes analyses à cause de cet emploi de nombres qu'il devait considérer comme faux.

Jusqu'ici j'avais espéré que de nouveaux travaux viendraient confirmer l'exactitude de mes anciennes analyses sur l'acide kinique et les kinates : cela n'ayant pas eu lieu, je me vois forcé, quoique bien à regret, de défendre mon ancien travail, puisque les préventions dont il a été l'objet ne manqueraient pas de se reporter sur celui-ci, et sur les

Bi-équisétate de chaux.

Ce sel cristallise facilement ; les cristaux sont ordinairement un peu opaques ; plusieurs échantillons essayés ont été trouvés contenir de 1 à 1,19 centièmes d'eau interposée. C'est un des nombreux et remarquables exemples que j'aurais à citer pour expliquer comment bien des analyses, irréprochables sous d'autres rapports, n'ont dû qu'à cette eau interposée dont on avait négligé de tenir compte, les résultats fautifs qui ont été annoncés.

---

analyses sur lesquelles j'ai à m'appuyer aujourd'hui. La haute opinion que je professe pour le noble caractère de Mr. Berzélius, ne me permet pas de croire qu'il voudra déprécier des travaux qui, pour différer des siens, n'ont également et uniquement pour but que la recherche de la vérité.

Je crois avoir répondu, dans le courant de ce Mémoire et surtout à l'occasion de kinates d'argent et de chaux, aux principales observations de Mr. Berzélius; je ne m'occuperai plus dans cette note que de deux sous-sels dignes de l'intérêt des chimistes : les kinates de cuivre et de plomb basiques, qui ont été, de la part de Mr. Berzélius, l'occasion d'un jugement que, j'aime à croire, il modifiera plus tard.

Le kinate de cuivre basique, que j'ai fait connaître, n'est point, comme Mr. Berzélius l'a supposé, un mélange de deux sels à peu près d'égale solubilité : je n'ai pas besoin d'insister sur ce point, car MM. Liebig et Woskresensky, qui l'ont analysé plus tard, n'ont pas émis le moindre doute à cet égard.

Suivant Mr. Liebig (*Ann. der Chem. u. Ph.*, XI, 17), du kinate de cuivre basique a été exposé à une chaleur de 100° à 120°.

1,525 gr. de sel y ont perdu 0,190 gr. d'eau, ou 12,45 pour 100.
0,487 « « « 0,063 « « 12,93 «

Par la calcination, il obtint :

de 0,626 gr. 0,173 gr. d'oxide cuivrique, ou 27,63 pour 100.

Il établit la composition théorique suivante :

	Oxigène=10.	Calcul.	Experiences.
2 atomes oxide cuivrique .	99,139	27,527	27,63
1 « acide	215,290	60,001	59,54
4 « eau	44,991	12,472	12,83
	360,020	100,000	100,000

Suivant Mr. Woskresensky (*Ann. der Chem. u. Ph.*, XXVII, 264), le kinate de cuivre basique lui a donné, dans trois expériences, 1° 26,258 ; 2° 263,99 ; 3° 26,767 pour 100 d'oxide de cuivre. Il ajoute qu'en dessé-

Il va sans dire que pour les expériences qui suivent je n'ai employé que l'hydrate hexadosique rétabli.

	gm.		gm.			
a)	1,232	ont donné	0,191	de chaux ou	15,503	pour 0/0
b)	2,000	»	0,311	»	15,550	»
c)	2,308	»	0,360	»	15,597	»
				Moyenne. . .	15,550	pour 0/0

---

chant ce sel à 150° on en sépare 4 atomes d'eau sur 5 qu'il contient (ce qui ferait 12,002 pour 100). Enfin, il donne de ce sous-sel hydraté la composition suivante :

			(L'oxigène = 10.)	
2	atomes	oxide de cuivre.	99,140	26,444
14	«	carbone	107,009	28,547
30	«	hydrogène . . .	18,719	4,993
15	«	oxigène	150,000	40,016
			374,868	100,000

Mr. Woskresensky admet un radical kinique dont il donne la formule $C_{14}\,H_{16}\,O_8$. L'acide kinique hydraté ou cristallisé est, suivant lui, une combinaison de ce radical avec quatre atomes d'eau, dite basique, ou $C_{14}\,H_{16}\,O_8 + 4$ aq. L'acide des kinates desséchés, du kinate d'argent, par exemple, serait une combinaison du radical avec trois atomes d'eau, dite basique. D'après cette manière de voir, le kinate de cuivre basique hydraté deviendrait $C_{14}\,H_{16}\,O_8 + \left\{\begin{array}{l}7\text{ aq.}\\ 2\text{ cu O.}\end{array}\right.$

Voici les résultats de mes propres expériences, extraits de mes anciennes notes :

a) 2 gm. hydrate rétabli ont donné 8,549 gm. d'oxide, ou 27,450 p^{r} 100.
b) 2 « « « 0,547 « « 27,350 «
c) 2 « « traités par du zinc et de l'acide sulfurique ont produit 0,443 gm. de cuivre, équivalant à 0,55375 gm. d'oxide de cuivre, ce qui ferait 27,687
Ces 0,443 gm. cuiv. calciné ont donné 0,548 gm. oxide, ou 27,400

Dont la moyenne est 27,472 p^{r} 100.

Le sel employé avait été purifié par plusieurs cristallisations, parce que le sel qui s'obtient par double décomposition n'avait pas dû être employé, pour ces analyses, par les raisons que j'ai indiquées précédemment. Il était en petits cristaux d'un beau vert. Il a perdu dans le vide sec de la pompe pneumatique presque toute son eau de cristallisation, et l'a reprise à l'air en totalité, d'abord avec une certaine énergie qui a diminué à mesure que l'affinité a été satisfaite.

Plusieurs expériences de dessiccation de ce sel m'ont donné de 13,45

Composition théorique du bi-équisétate calcique.

1° Avec les poids dosiques.

1 dose chaux . . .	3,500	28	15,556
2 doses acide . . .	12,250	98	54,444
6 doses eau	6,750	54	30,000
	22,500	180	100,000

2° Avec le poids atomique de la chaux.

1 atome chaux . .	356,019	15,780
2 doses acide. . .	1225,000	54,299
6 doses eau . . .	675,000	29,921
	2256,019	100,000

Fumarate de chaux.

Ce sel cristallise en petites lamelles transparentes, sa décomposition s'opère sans boursouflement.

	gm.				gm.	
a)	1,229	ont donné	0,331	chaux ou	26,932	pour 0/0
b)	1,412	»	0,380	»	26,912	»
c)	1,954	»	0,526	»	26,919	»
				Moyenne. . .	26,921	pour 0/0

à 13,80 pour 100 d'eau ; une fois elle a été jusqu'à 13,91 pour 100 ; mais dans cette dernière expérience le sel avait pris une nuance brunâtre.

Avant de présenter la composition de ce sel, je donnerai brièvement les raisons qui me font rejeter les deux compositions ci-dessus. D'abord, quant à l'oxide de cuivre : les expériences de Mr. Liebig et les miennes excluent celle de Mr. Woskresensky qui ne donne que 26,444 pour 100, tandis que nous en avons reçu, Mr. Liebig et moi, de 27,472 à 27,63 pour 100. Et l'on sait que par la calcination des sels carbonifères cuivriques, on reçoit toujours un peu moins d'oxide qu'ils n'en contiennent réellement ; une petite quantité étant enlevée avec les vapeurs acides produites par la décomposition de ces sels, comme cela a lieu, même en vase clos, par exemple, dans la distillation de l'acétate de cuivre, et ce que, du reste, la coloration de la flamme à esprit-de-vin, pendant la combustion de ce sel, démontre suffisamment.

Quant à l'eau, il est évident que ni Mr. Liebig, ni moi, n'avons réussi à chasser les dernières portions de l'eau de cristallisation de ce sel. Déjà seulement, d'après mes expériences dans le vide sec, l'hydrate ré-

Composition théorique du fumarate de chaux.

1° Avec les poids dosiques.

1 dose chaux . .	3,500	28	26,923
1 dose acide . .	6,125	49	47,115
3 doses eau. . .	3,375	27	25,962
	13,000	104	100,000

2° Avec le poids atomique de la chaux.

1 atome chaux . .	356,019	27,259
1 dose acide . . .	612,500	46,899
3 doses eau . . .	337,500	25,842
	1306,019	100,000

---

tabli de ce sous-sel y perd plus d'eau que Mr. Liebig n'en admet dans sa composition, ce qui suffit pour exclure aussi cette dernière. Enfin, l'analyse que j'en ai faite, dans le tube, m'a fourni des résultats qui s'accordaient avec la composition que j'en ai donnée.

Afin de mieux faire ressortir certains rapports, je ferai précéder la composition de ce sel par celle de l'acide kinique et du kinate neutre de cuivre.

Acide kinique anhydre.	Oxigène=1.	Hydrog =1.	Pour 100 parties.
Carbone, 15 doses . . .	11,250	90	50,000
Hydrogène, 10 «	1,250	10	5,556
Oxigène, 10 «	10,000	80	44,444
	22,500	180	100,000

Kinate de cuivre neutre.				Dont oxigène.
1 dose oxide cuivrique .	5,000	40	15,094	1
1 « acide kinate . . .	22,500	180	67,925 = 10	. . 15
5 « eau	5,625	45	16,981 = 5	
	33,125	265	100,000	16

Kinate de cuivre basique.				
2 doses oxide cuivr.	10,000	80	27,586	16 ou 1
14/15 « acide. . . .	21,000	168	57,931 = 74 2/3	112 ou 7
4 2/3 « eau	5,250	42	14,483 = 37 1/3	
	36,250	290	100,000	8

Je me suis attendu à voir mettre en doute cette composition, et j'avoue que j'ai moi-même hésité, dans le temps, à la publier, tant elle m'a paru extraordinaire ; ce sont les rapports remarquables qu'on y observe qui m'ont décidé. Les voici :

Citribate de chaux.

Le citribate calcique cristallisant avec facilité, peut être aussi obtenu aisément dans un grand degré de pureté et très-convenable pour les essais dosimétriques, puisqu'il s'effleurit promptement à l'air.

L'hydrate complet renferme 5 doses d'eau ; après l'efflorescence il n'en contient plus que 3 $\frac{1}{9}$ doses.

1° Dans le sel basique, ainsi que dans le sel neutre, l'oxigène de l'eau de cristallisation est la moitié de celui de l'acide ou : : 1 : 2.

2° L'oxigène de la base (de l'acide cuivrique), forme dans le kinate basique 1/8, et dans le kinate neutre 1/16 de la totalité de l'oxigène contenu dans ces sels.

3° L'eau est à l'acide dans les deux sels : : 1 : 4.

4° L'acide et l'eau du sous-sel sont chacun les 14/15 de l'acide et de l'eau du sel neutre.

Je ne chercherai point à expliquer la théorie de la constitution de ce sel ; en le considérant, par exemple, comme une combinaison de kinate avec de l'hydrate d'oxide de cuivre, etc. ; l'essentiel, pour le moment, est d'établir les faits d'une manière certaine, et les bonnes explications viendront plus tard. Avec moins d'attention, et sans l'emploi des nombres dosiques, les rapports ci-dessus m'eussent échappé, et je n'aurais aussi vu peut-être, dans ce kinate, qu'un sel bi-basique ordinaire.

Malgré la constitution insolite et irrégulière de ce sous-sel, il paraît jouir d'une grande stabilité ; il a une tendance à se former telle, que les cristaux du kinate neutre ne peuvent être dissous dans l'eau sans qu'il s'en sépare chaque fois un peu, bien que les solutions, au milieu desquelles il se forme, deviennent acides.

En examinant de plus près les sels basiques, on découvrirait peut-être bien des anomalies qui renferment des rapports encore inaperçus, et dont l'étude serait utile aux progrès de la chimie stœchiométrique, et viendrait ajouter de nouvelles preuves en faveur de la théorie des proportions dosiques.

Le kinate de plomb quadribasique hydraté paraît avoir une composition analogue. On éprouve beaucoup de difficulté à conserver toute l'eau de ce sous-sel précipité, qui pourrait être considéré comme un hydrate très-efflorescent. C'est seulement dans l'état d'hydrate complet qu'on peut espérer de déterminer la composition et la constitution de ce sel d'une manière certaine. Je me prévaux, à l'égard de ce dernier, des réserves que j'ai exprimées positivement, dans mon Mémoire, au sujet de son analyse.

Cet hydrate effleuri est remarquable par la simplicité qui préside à sa composition ; l'acide forme en poids la moitié du sel, l'eau et la chaux chacune le quart. Je n'ai pu me défendre de l'idée que l'affinité de cette proportion d'eau fractionnaire était déterminée par la simplicité des rapports qui devaient s'établir dans le nouvel hydrate effleuri. Si cette explication n'a de la valeur qu'autant qu'on admet les nombres dosiques ci-dessus, il faut convenir qu'après la vérification de cette analyse elle acquiert une grande importance pour la thèse que je cherche à défendre.

	gm.		gm.			
a)	1,245	ont laissé	0,312	de chaux ou	25,060	pour 0/0
b)	1,509	»	0,377	»	24,983	»
c)	1,296	»	0,324	»	25,000	»
d)	1,695	»	0,423	»	24,956	»
				Moyenne. . .	24,999	pour 0/0

Composition théorique du citribate de chaux effleuri.

1° Avec les poids dosiques.

1 dose chaux . .	3,500	28	25,000
1 dose acide. . .	7,000	56	50,000
3 $\frac{1}{9}$ doses eau . .	3,500	28	25,000
	14,000	112	100,000

2° Avec le poids atomique de la chaux.

1 atome chaux . .	356,019	25,321
1 dose acide . . .	700,000	49,787
3 $\frac{1}{9}$ doses eau. . .	350,000	24,892
	1406,019	100,000

Citricate de chaux.

En cristaux prismatiques aciculaires, obtenus par une douce évaporation, séchés à l'air. Quoique ce sel ne renferme qu'une dose d'eau, on peut l'expulser entièrement par la dessiccation.

a)	gm. 1,457	ont laissé	gm. 0,438	de chaux	ou	30,062	pour 0/0
b)	1,013	»	0,305	»		30,108	»
				Moyenne. . .		30,085	pour 0/0

Composition du citricate de chaux.

1° Avec les poids dosiques.

1 dose chaux . .	3,500	28	30,107
1 dose acide. . .	7,000	56	60,216
1 dose eau . . .	1,125	9	9,677
	11,625	93	100,000

2° Avec le poids atomique de la chaux.

1 atome chaux . .	356,019	30,467
1 dose acide . . .	700,000	59,905
1 dose eau	112,500	9,628
	1168,519	100,000

Citridate de chaux.

Pour les expériences dont je vais donner les résultats, j'ai fait usage de deux échantillons de ce sel ; l'un obtenu par évaporation à une douce chaleur (de la solution du sel préalablement purifié par des cristallisations réitérées), l'autre cristallisé à froid, dans une solution concentrée, dans laquelle on avait mis un fragment de sel pour déterminer ou hâter la cristallisation, qui n'a lieu que difficilement sans cette précaution.

a)	gm. 1,598	ont donné	gm. 0,471	de chaux	ou	29,474	pour 0/0
b)	1,043	»	0,307	»		29,434	»
c)	1,027	»	0,303	»		29,503	»
				Moyenne. . .		29,470	pour 0/0

Composition théorique du citridate de chaux.

1° Avec les nombres dosiques.

1 dose chaux . .	3,500	28	29,474
1 dose acide . .	6,125	49	51,579
2 doses eau . . .	2,250	18	18,947
	11,875	95	100,00

2° Avec le poids atomique de la chaux.

1 atome chaux . .	356,019	29,830
1 dose acide . . .	612,500	51,319
2 doses eau. . . .	225,000	18,851
	1193,519	100,000

En récapitulant les moyennes des expériences des six sels calciques dont on vient de présenter les résultats, on trouve :

	Théorie.	Expérience.	Equivalent de la chaux déduit de l'expérience
Kinate de chaux . . .	9,396	9,384	349,543
Bi-équisétate de chaux	15,556	15,550	349,865
Fumarate *id.* . .	26,923	26,921	349,970
Citribate *id.* . .	25,000	24,999	349,986
Citricate *id.* . .	30,107	30,085	349,744
Citridate *id.* . .	29,474	29,470	349,952
		Moyenne. . .	349,845

Comparons maintenant l'équivalent obtenu de la moyenne de mes expériences avec le poids atomique des tables de Berzélius et le poids dosique de la théorie, et ces deux derniers ensemble :

Poids atomique de la chaux.	356,019	
Poids dosique.	350,000	
Différence. . .	6,019	= 1/59
Poids atomique	356,019	
Moyenne des expériences. .	349,845	
Différence. . .	6,174	= 1/58
Poids dosique.	350,000	
Moyenne des expériences. .	349,845	
Différence. . .	155	= 1/2258

On voit que la différence (en plus) du poids atomique avec le poids dosique, et avec la moyenne de mes expériences, s'élève jusqu'à $\frac{1}{59}$ et $\frac{1}{58}$; tandis que la différence (en moins) de mes expériences, avec le poids dosique, ne s'élève qu'à $\frac{1}{2258}$.

Cette dernière fraction de $\frac{1}{2258}$, qui rentre dans la limite des erreurs inévitables des meilleures expériences, me permet d'adopter indifféremment, pour le chiffre de l'équivalent de la chaux, le nombre 349,845 qui résulte de la moyenne de mes expériences, ou le nombre rond 350,000, qui est celui de la théorie, et qui diffère moins de la moyenne des expériences sur les six sels, que les moyennes des expériences de ces six espèces de sels ne diffèrent entre elles.

Mais diverses considérations, tirées surtout de la constitution de plusieurs sels et de rapports remarquablement simples, qui ne peuvent s'expliquer d'une manière satisfaisante qu'avec les nombres dosiques, ne me laissent pas de doutes à cet égard.

En conséquence, je dois admettre pour l'équivalent dosique, ou pour la barodose de la chaux, le nombre 3,5, soit 3,500 ou 350,000, l'oxigène étant pris pour l'unité et représenté par 1 ou par 100 ; et le nombre 28, lorsqu'on prend l'hydrogène pour l'unité. La barodose du calcium devient alors 2,5, l'oxigène = 1, ou 20, l'hydrogène = 1.

Je me propose de donner la suite de mes expériences sur le véritable chiffre des équivalents d'un certain nombre de corps, aussitôt que mes occupations obligées m'auront permis de compléter quelques séries d'expériences sur plusieurs genres de sels, etc. En attendant, je puis dire que le résultat de ce que j'ai recueilli jusqu'ici concourt à la réhabilitation de l'hypothèse de Prout ou à l'établissement de ce qu'on pourrait appeler la théorie des équivalents dosiques.

En finissant, je demanderai que, pour un travail d'observations et d'expériences comme celui-ci, on veuille suspendre tout jugement avant d'avoir répété au moins quelques-unes des expériences citées.

PS. On pourra être surpris de ne pas trouver dans les *Verhandlungen der Schweitz. naturf. Gesellsch. pour* 1841, qui viennent de paraître à Zurich, une mention de ce Mémoire, à l'article *Extrait des procès-verbaux de la Société des sciences naturelles de Lausanne.* Renseignements pris : l'extrait du Mémoire se trouve bien sous sa date dans le procès-verbal de Lausanne, mais Mr. le Rapporteur n'a pas jugé convenable de le mentionner dans l'extrait envoyé à Zurich, trouvant les opinions énoncées en opposition avec le *Magister dixit.* La Société ne voudra pas admettre la dictature de son Rapporteur, qui devrait savoir qu'une société scientifique n'est nullement responsable des opinions de ses membres quelque excentriques qu'elles puissent lui paraître, et elle réparera dans son Bulletin le tort de l'omission de son Rapporteur. J'ose affirmer que Mr. Berzélius lui-même jugera moins défavorablement ce travail, quoiqu'il ne tende à rien moins qu'à provoquer une modification générale de ses tables atomiques et à changer, dès aujourd'hui, le chiffre de l'équivalent de la chaux.

S. Baup.

